

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204372

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C09D151/00
C09D 5/00
// C08F255/00
C08F285/00
C08L 51/00

(21)Application number : 09-021070

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1997

(72)Inventor : UEDA TAKAAKI
URATA KEIJI

(54) PRODUCTION OF BINDER RESIN COMPOSITION FOR BASE COAT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a binder resin for base coat, excellent in adhesion, moisture resistance, heat stability, ultraviolet resistance, etc., even when coated with only two coats of a base coat and a clear coat by grafting a monomer having an ethylenic unsaturation and a glycidyl group onto a chlorinated polyolefin containing carboxylic groups.

SOLUTION: This composition is prepared by grafting 1-20wt.% monomer having an ethylenic unsaturation bond and a glycidyl group in the presence of a radical generator onto a chlorinated polyolefin containing carboxylic groups obtained by grafting an unsaturated carboxylic acid or an unsaturated acid anhydride onto a crystalline polypropylene or propylene/olefin copolymer having a weight-average molecular weight of 10,000-70,000 and chlorinating the obtained graft copolymer and having a carboxylic acid or carboxylic acid anhydride content of 1-10wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3514411

[Date of registration] 23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-13240

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.07.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204372

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 D 151/00		C 0 9 D 151/00
5/00		5/00 D
// C 0 8 F 255/00		C 0 8 F 255/00
285/00		285/00
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-21070

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 上田 隆明

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本

製紙株式会社化成品開発研究所内

(72) 発明者 浦田 啓司

山口県岩国市飯田町2丁目8番1号 日本

製紙株式会社化成品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 箕浦 清

(54) 【発明の名称】 ベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系樹脂成型物をメタリック塗装するに際し、ベースコートとクリヤーコートのための、2コートで塗装しても、付着性、耐湿性、熱安定性、耐紫外線性等の優れた諸物性を有するベースコート用バインダー樹脂を提供する。

【解決手段】 グリシジル基を含有するモノマーがラジカル発生剤の存在下で1~20重量%グラフト共重合された、カルボン酸又はカルボン酸無水物の含有率が1~10重量%でかつエチレン性不飽和結合と塩素含有率が5~50重量%の塩素化ポリオレフィンを主たるバインダー樹脂とした、ベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボン酸又はカルボン酸無水物の含有量が1～10重量%、塩素含有量が5～50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンに、(b) エチレン性不飽和結合とグリシジル基を有するモノマー1～20重量%をラジカル発生剤の存在下で、グラフト共重合することを特徴とするベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 原料ポリオレフィンの重量平均分子量が10,000～70,000の結晶性ポリプロピレン、又は重量平均分子量が10,000～70,000で且つプロピレン成分を50～97モル%含有するプロピレン- α -オレフィン共重合物であって、 α -オレフィンの炭素数が2又は4～6である請求項1記載のベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンに不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸無水物をグラフト共重合後、塩素化することにより得られたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンである請求項1又は2記載のベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンを塩素化後、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸無水物をグラフト共重合することにより得られたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンである請求項1又は2記載のベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合物、エチレン-プロピレン-ジエン共重合物などの保護又は美粧を目的として用いられるベースコート用バインダー樹脂組成物に関し、更に詳しくは、ポリオレフィン系樹脂成型物のメタリック塗装を行う際のベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、高生産性でデザインの自由度が広く、軽量、防錆、耐衝撃性など多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材、食品包装用フィルム等の材料として多く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成型性、耐薬品性、耐熱性、耐水性、良好な電気特性など多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びが最も期待されている材料の一つである。しかしながらポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、極性を有する合成樹脂と異なり、非極性で且つ結晶性のため、塗装や接着が困

難であると言う欠点を有する。

【0003】このような難付着性なポリオレフィン系樹脂の塗装や接着には、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンが従来よりバインダー樹脂として使用されている。

【0004】ポリオレフィン系樹脂成型物をメタリック塗装する場合、一般的には、塩素化ポリオレフィン系のプライマー組成物を該成型物に塗装した後、ベースコートを塗装し、更にクリヤーコートを塗装するという、いわゆる3コート方式が採用されている。塩素化ポリオレフィン系樹脂のベースコートを塗装した後、クリヤーコートを塗装するいわゆる2コート方式で塗装すれば作業の簡略化やコストダウンが図れるが、塩素化ポリオレフィンは熱や紫外線に対する耐性が劣るため、2コート方式で塗装した場合、クリヤーコートを通して加わる熱や紫外線で塩素化ポリオレフィンが劣化する等の問題を生ずる。

【0005】上記したように塩素化ポリオレフィンは熱や紫外線に対する耐性が劣るため、一般にはグリシジル基を有するエポキシ化合物を安定剤として添加して使用する。しかしながらエポキシ化合物を添加しただけでは、塗膜とした後経過時間とともにエポキシ化合物が系外に移行するため安定剤としての効果が不十分となる。

【0006】エポキシ化合物の移行を防ぐにはエポキシ化合物と塩素化ポリオレフィンを反応させる方法が考えられる。塩素化ポリオレフィンにエポキシ化合物を添加し反応させたプライマー組成物や塗料組成物には、例えば、特公昭63-50381号公報、特公平1-16414号公報、特開平8-100032号公報等がある。これらはポリオレフィンに不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト共重合した後塩素化したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンに、エポキシ化合物を添加しポリオレフィン系樹脂成型物に塗装した後、該カルボキシル基とエポキシ化合物を反応させたものや、あらかじめ該カルボキシル基とエポキシ化合物を第三級アミン化合物や錫系化合物等の触媒の存在下で反応させた後塗装するものである。

【0007】しかしこれらの組成物の内、エポキシを添加し塗装したものは該カルボキシル基とエポキシ化合物との反応性が劣るため、経過時間とともにエポキシ化合物が系外に移行し易く熱や紫外線に対する安定性が不十分となる。一方、あらかじめ該カルボキシル基とエポキシ化合物を第三級アミン化合物や錫系化合物等の触媒の存在下で反応させた後塗装するものは、該カルボキシル基とエポキシ化合物が架橋反応を起こすため、ポリオレフィン系樹脂成型物との付着性が悪くなる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリオレフィン系樹脂成型物をメタリック塗装するに際し、ベースコートとクリヤーコートのみの、2コートで塗装して

も、付着性、耐湿性、熱安定性、耐紫外線性等の優れた諸物性を有するベースコート用のバインダー樹脂の製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法は、(a)カルボン酸又はカルボン酸無水物の含有量が1~10重量%、塩素含有量が5~50重量%のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンに、(b)エチレン性不飽和結合とグリシジル基を有するモノマー1~20重量%をラジカル発生剤の存在下で、グラフト共重合することを特徴とするベースコート用バインダー樹脂組成物の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いるカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(a)は公知の方法を用いることにより容易に製造できる。例えば、ポリオレフィンを熱溶解し、必要であれば熱分解により減粘或いは減成し、回分式或いは連続式でラジカル発生剤の存在下にカルボン酸又はカルボン酸無水物の不飽和カルボン酸モノマーを1~10重量%グラフト重合した後、水又は四塩化炭素或いはクロロホルムの如き媒体に分散又は溶解し、ラジカル発生触媒或いは紫外線の照射下において、加圧又は常圧下で50~120℃の温度範囲で塩素ガスを吹き込み反応させて得ることができる。

【0011】又、ポリオレフィンを上記の方法であらかじめ塩素化した後、ラジカル発生剤の存在下にカルボン酸又はカルボン酸無水物をグラフト共重合することでも得ることができる。

【0012】原料のポリオレフィンとしては、結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体等を単独又は2種以上混合して使用できるが、プライマー組成物の作業性や接着性の点から重量平均分子量が10,000~70,000の結晶性ポリプロピレン、又は重量平均分子量が10,000~70,000で且つプロピレン成分を50~97モル%含有するプロピレン- α -オレフィン共重合体であって、上記の α -オレフィン単位としては例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン及び1-ヘキセンから選ばれる少なくとも1種の炭素数が2又は4~6の α -オレフィンが好ましい。

【0013】原料ポリオレフィンの重量平均分子量が10,000に満たないか、プロピレン成分が50モル%に満たないとポリオレフィン系樹脂に対する付着性が悪くなり、重量平均分子量が70,000を越えるとエアースプレー等で塗工する際プライマーが微粒化せず、塗工面の美観が損なわれるため好ましくない。又、プロピレン- α -オレフィン共重合体の α -オレフィンの炭素数が6を越えるとポリプロピレン系樹脂に対する付着性が悪くなる。

【0014】カルボキシル基を導入するための不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マイレン酸、無水マイレン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸等があり、グラフト共重合量としてはポリオレフィンに対し1~10重量%が好ましい。1%未満では上塗り塗料との付着が悪くなり、10%を越えるとポリオレフィン系樹脂との付着性が悪くなる。

【0015】グラフト共重合反応に用いられるラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-tert-ブチルジパーフタレートのようなパーオキシド類やアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル類がある。

【0016】本発明のベースコート用バインダー樹脂組成物は、上記したカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(a)に対して、エチレン性不飽和結合とグリシジル基を有するモノマー(b)を1~20重量%好ましくは3~15重量%グラフト共重合することにより得られる。モノマー(b)の量が1重量%より少なすぎると、耐熱性や耐紫外線性が悪くなるので好ましくない。逆に20重量%より多すぎると、バインダー樹脂溶液が保存中に増粘したりゲル化するため好ましくない。

【0017】グラフト共重合の方法は、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(a)を適当に溶剤で希釈し、次いで加温し、上記したラジカル発生剤を添加した後、モノマー(b)を徐々に加えながら反応することを基本プロセスとするが、(a)と(b)をあらかじめ混合し、ラジカル発生剤を添加した後加温し反応しても良い。

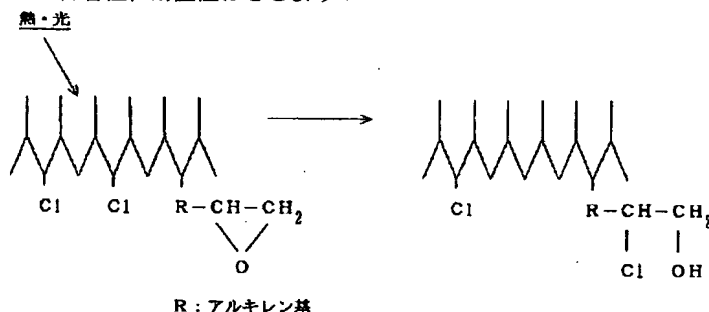
【0018】反応に使用する溶剤は、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が好ましく、他に酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、n-ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環状脂肪族系溶剤等を併用しても差し支えない。又、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール系溶剤やプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル等のエチレングリコールエーテル系溶剤を反応終了後反応溶液に対し2~10重量%添加することによりバインダー樹脂溶液の保存安定性を改良することができる。

【0019】本発明でいうエチレン性不飽和結合とグリシジル基を有するモノマー(b)とは、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート等があり、エチレン性不飽和結合とグリシジル基を少なくとも1個含有するモノマーであれ

ば使用できる。

【0020】本発明のバインダー樹脂組成物はアルミペーストや着色顔料を加え、必要であればその他の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料沈降防止剤を添加し混練することにより、メタリック仕様のベースコートを製造することができる。又、該バインダー樹脂はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を添加して使用しても差し支えない。

【0021】本発明の特徴とするところは、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(a)に、エチレン性不飽和結合とグリシジル基を有するモノマーをラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合することにより、ポリオレフィン系樹脂成型物に対し付着性、耐湿性はもとより*



【0024】勿論、塩素化ポリオレフィンにグリシジル基を有するエポキシ化合物を添加しても熱安定性や耐紫外線性は向上するが、塩素化ポリオレフィンからのエポキシ化合物の移行や塩素化ポリオレフィンとエポキシ化合物が均一に相溶しない等の理由から、長期的には熱安定性や耐紫外線性が損なわれるものである。又、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン中のカルボキシル基とエポキシ化合物中のグリシジル基を、第三級アミン化合物や錫系化合物等の触媒の存在下であらかじめ反応させ共重合させることにより、上記の欠点を改良することも可能であるが、該カルボキシル基とエポキシ化合物が架橋反応を起こし三次元構造を形成するためポリオレフィン系樹脂成型物との付着性が悪くなるという欠点がある。

【0025】本発明の場合、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンにグリシジルメタクリレートのようなエチレン性不飽和結合とグリシジル基を有するモノマーを、ラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合するため、上記した三次元構造の形成が抑えられポリオレフィン系樹脂成型物との付着性が損なわれないという利点がある。即ち、ラジカル発生剤の作用でカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンから、水素ラジカル又は塩素ラジカル

* 熱安定性、耐紫外線性の優れた諸物性を有するベースコート用のバインダー樹脂を得ることにある。

【0022】即ち、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(a)成分中の塩素化ポリオレフィン、ポリオレフィン系樹脂成型物に付着する成分であり、グラフト共重合されたカルボキシル基は、上塗りに使用されるクリヤーコートに付着する成分である。又、(a)成分にグラフト共重合した不飽和結合とグリシジル基を有するモノマーは塩素化ポリオレフィンに熱安定性や耐紫外線性を付与する成分である。グリシジル基が塩素化ポリオレフィンに熱安定性や耐紫外線性を与える効果は、下式に示すように、熱や紫外線が塩素化ポリオレフィンに作用したとき、塩素化ポリオレフィンから遊離してくる塩酸をグリシジル基が受容し安定化するものと考えられている。

【0023】

が引き抜かれ、該塩素化ポリオレフィンの主鎖上にラジカルが発生し、次いでエチレン性不飽和結合を有するモノマーが主鎖上のラジカルと反応するいわゆるラジカル反応によってグラフト共重合するためである。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0027】(製造例-1) 重量平均分子量が40,000である結晶性ポリプロピレン5kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃で一定に保たれた湯浴中で完全に溶解した。フラスコ内を窒素で置換し、攪拌を行いながら無水マレイン酸200gを約5分かけて投入し、次にジ-tert-ブチルパーオキサイド20gを50mlのヘプタンに溶解し滴下ロートより約30分間かけて投入した。このとき、系内は180℃に保たれ、更に15分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下に100℃で十分溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み、塩素含有率が22重量%にな

るまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン置換し、固形分30%トルエン溶液のカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(A-1)を得た。次にこの(A-1)1kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換し、90℃で攪拌を行いながらベンゾイルパーオキシドを3g加え、約30分間攪拌した。次にグリシジルメタクリレート40gを滴下ロートより約60分間かけて投入し、更に3時間反応した後濃度調整を行い、エチレン性不飽和結合を有するモノマーがグラフト共重合されたカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(塩素含有率:19.2%、固形分30%)のトルエン溶液(A-2)を得た。

【0028】(製造例-2)重量平均分子量が60,000でプロピレン成分が68mol%のプロピレン-ブテン-エチレン共重合体(プロピレン- α -オレフィン共重合体)5kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、180℃で一定に保たれた湯浴中で完全に溶解した。フラスコ内を窒素で置換し、攪拌を行いながら無水マレイン酸300gを約5分かけて投入し、次にジクミルパーオキサイド30gを50mlのヘプタンに溶解し滴下ロートより約30分間かけて投入した。このとき、系内は180℃に保たれ、更に15分間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約30分間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除いた。次にこの生成物をガラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下に100℃で十分溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み、塩素含有率が18重量%になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン置換し、固形分30%トルエン溶液のカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(B-1)を得た。次にこの(B-1)1kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換し、90℃で攪拌を行いながらベンゾイルパーオキシドを3g加え、約30分間攪拌した。次にグリシジルアクリレート30gを滴下ロートより約60分間かけて投入し、更に3時間反応した後濃度調整を行い、エチレン性不飽和結合を有するモノマーがグラフト共重合されたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィン(塩素含有率:16.2%、固形分30%)のトルエン溶液(B-2)を得た。

【0029】(製造例-3)重量平均分子量が50,000である結晶性ポリプロピレン5kgをガラスライニングされた反応釜に投入し、80リットルのクロロホルムを加え、2kg/cm²の圧力下に100℃で十分溶解した後、紫外線を照射しつつ塩素ガスを反応釜底部より吹き込み、塩素含有率が27重量%になるまで塩素化反応を行い、溶媒のクロロホルムをエバポレーターで留去し、トルエン置換

し、固形分30重量%の塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を得た。次にこの塩素化ポリプロピレン1kgを、攪拌機と滴下ロートとモノマーを還流するための冷却管を取り付けた三口フラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換し、90℃で攪拌を行いながらベンゾイルパーオキシドを3g加え、約30分間攪拌した。次にメタクリル酸15gを滴下ロートより約30分間かけて投入し、更に3時間反応した後濃度調整を行い、カルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(塩素含有率:25.4重量%、固形分30重量%)のトルエン溶液(C-1)を得た。次に再びベンゾイルパーオキシド1.5gを加え、約30分間攪拌し、アリルグリシジルエーテル20gを滴下ロートより約60分間かけて投入し、更に3時間反応した後濃度調整を行い、エチレン性不飽和結合を有するモノマーがグラフト共重合されたカルボキシル基含有塩素化ポリプロピレン(塩素含有率:23.8%、固形分30%)のトルエン溶液(C-2)を得た。製造例1~3で得た組成物の内容を表1に示した。

【0030】

【表1】

製造例組成物の内容

(組成物の固形分に対する重量%)

	製造例-1 (A-2)	製造例-2 (B-2)	製造例-3 (C-2)
塩素含有率	19.2%	16.2%	23.8%
無水マレイン酸含有率	2.3%	3.7%	-
メタクリル酸含有率	-	-	4.4%
グリシジルメタクリレート含有率	11.7%	-	-
グリシジルアクリレート含有率	-	9.0%	-
アリルグリシジルエーテル含有率	-	-	5.9%

【0031】(実施例-1)製造例-1で得た(A-1)100g、シクロヘキサン43g、イソプロパノール7g、アルミペースト3gを混合し、フォードカップ#4で13~14秒/20℃になるようトルエンで粘度調整を行い、水で洗浄したポリプロピレン板に膜厚10μmになるようスプレー塗装した。数分後、クリアー塗料(2液硬化型ウレタン塗料)を膜厚が30~40μmになるようスプレー塗装し、約15分間室温で乾燥した後80℃で30分強制乾燥を行い、更に1日間室温で静置後、塗膜の試験を行った。ベースコートとの配合は表2に、塗膜の試験結果は表3に示した。

【0032】(実施例-2及び3)表2に示した配合表に基き、実施例-1と同様な方法でベースコートを作製し、塗膜の試験を行った。結果を表3に示した。

【0033】(比較例-1)製造例-3で得た(C-1)100g、安定剤としてビスフェノールAグリシジルエーテル(エポキシ樹脂、エポキシ当量:184~194)3

g、1.8-ジアゾービスクロウンデセン-7（第三級アミン系触媒）0.5g、シクロヘキサン50g、アルミペースト3gを混合し、実施例-1と同様な方法でベースコートを作製し、塗膜の試験を行った。ベースコートの配合は表2に、塗膜の試験結果は表3に示した。

【0034】（比較例-2）製造例-2で得た（B-1）100g、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（エポキシ樹脂、エポキシ当量：135~150）2.3g、1.8-ジアゾービスクロウンデセン-7（第三級アミン系触媒）0.5gを混合し85℃で5時間攪拌し反応

* スコートを作製し塗膜の試験を行った。ベースコートの配合は表2に、塗膜の試験結果は表3に示した。

【0035】（比較例-3）製造例-1で得た（A-1）100g、ソルビタンポリグリシジルエーテル（エポキシ樹脂、エポキシ当量：179）2.8g、2-エチルヘキシル錫（錫系触媒）0.15gを混合し80℃で8時間攪拌し反応した。次にこの反応物を製造例-1と同様な方法でベースコートを作製し塗膜の試験を行った。ベースコートの配合は表2に、塗膜の試験結果は表3に示した。

【0036】

【表2】

ベースコート配合表

（重量部）

組 成 物	塩素含有率 (%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
製造例1の(A-2)	19.2	100	-	-	-	-	-
製造例2の(B-2)	16.2	-	100	-	-	-	-
製造例3の(C-2)	23.8	-	-	100	-	-	-
製造例1の(C-1)	22.0	-	-	-	100	-	-
製造例2の(B-1)	18.0	-	-	-	-	100	-
製造例3の(A-1)	25.4	-	-	-	-	-	100
アルミペースト	-	3	3	3	3	3	3
シクロヘキサン	-	48	48	-	50	50	-
イソプロパノール	-	7	7	7	-	-	-
ビスフェノールA グリシジルエーテル	-	-	-	-	3	-	-
トリメチロールプロパン ポリグリシジルエーテル	-	-	-	-	-	2.3	-
ソルビタン ポリグリシジルエーテル	-	-	-	-	-	-	2.4

【0037】

※ ※ 【表3】

塗膜試験結果

試験項目	実施例-1	実施例-2	実施例-3	比較例-1	比較例-2	比較例-3
耐紫外線性	1000時間後 剥離せず	1000時間後 剥離せず	1000時間後 剥離せず	100時間後 剥離	800時間後 剥離	700時間後 剥離
耐熱性	1000時間後 剥離せず	1000時間後 剥離せず	1000時間後 剥離せず	400時間後 剥離	700時間後 剥離	700時間後 剥離
耐ガソリン性	4時間浸漬 後異常なし	4時間浸漬 後異常なし	4時間浸漬 後異常なし	1時間後 塗膜剥離	3時間後 塗膜剥離	4時間後 塗膜剥離
耐湿水性	塗面異常 なし 付着性良好	塗面異常 なし 付着性良好	塗面異常 なし 付着性良好	塗面ブリス ター発生 付着性不良	塗面異常 なし 付着性不良	塗面異常 なし 付着性不良
耐塩性	塗面異常 なし 付着性良好	塗面異常 なし 付着性良好	塗面異常 なし 付着性良好	塗面ブリス ター発生 付着性不良	塗面異常 なし 付着性不良	塗面異常 発生 付着性不良

【0038】(塗膜試験方法)

○耐紫外線性

QUV促進耐候試験機(米国 The Q-Panel Company製)に塗膜板をセットし、紫外線を照射し、経過時間毎に付着性を測定した。付着試験の方法は、塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥がし、付着の程度を判定した。

【0039】○耐熱性

60°Cに調整した送風乾燥機に塗装板をセットし、経過時間毎に付着性を測定した。付着試験の方法は耐紫外線性と
10 同じ。

【0040】○耐ガソリン性

塗面上に素地に達するスクラッチ(×印)を入れ、ガソリンに浸漬し塗膜が剥離するまでの時間で判定した。

【0041】○耐温水性

40°Cの温水に塗装板を240時間浸漬し塗膜の状態調べた。又、塗面上に素地に達するスクラッチ(×印)を入れ、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°

方向に引き剥がし塗膜の付着性を調べた。

【0042】○耐湿性

50°C相対湿度98%の雰囲気中240時間放置し、耐温水性と同様な方法で、塗膜の状態と付着性を調べた。

【0043】

【発明の効果】表3の結果より、実施例-1~3のように、エチレン性不飽和結合を有するモノマーがラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合されたカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンバインダー樹脂としたベースコートは、比較例-1のようにカルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンにグリシジル基を含有するエポキシ化合物と第三級アミン系触媒を添加したもの、及び比較例-2, 3のように第三級アミン系触媒や錫系触媒の存在下であらかじめカルボキシル基とグリシジル基を反応させたものに比べ、耐紫外線性、耐熱性、耐ガソリン性、耐温水性、耐湿性が優れており、本発明の製造方法で得られたベースコート用バインダー樹脂組成物がポリオレフィン系樹脂成型物に対し、有用であることが分かる。